

## 터키 붕소광상산 헥토라이트의 열 및 산 처리에 따른 특성 연구

### Study of Heat and Acid Treatment for Hectorite in Turkey Boron Deposit

구효진(Hyo Jin Koo)<sup>1</sup> · 이부영(Bu Yeong Lee)<sup>1</sup> ·  
조현구(Hyen Goo Cho)<sup>1,\*</sup> · 고상모(Sang Mo Koh)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 지질학과 및 기초과학연구소  
(Department of Geology and Research Institute of Natural Science,  
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea)  
<sup>2</sup>한국지질자원연구원 한반도 광물자원융합연구단  
(Convergence Research Center for Development of Mineral Resources,  
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea)

**요약** : Li를 포함하는 삼팔면체 스멕타이트 계열의 헥토라이트가 터키 서부 퇴적 기원의 붕소광상에서 다량 존재하는 것이 확인되었으며, Li를 포함하는 헥토라이트는 리튬 자원으로서의 개발 가능성이 높기 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다. 헥토라이트의 열적 변화와 산에 대한 특성은 산업적인 적용을 위해서 매우 중요한 성질임에도 불구하고 아직 완전하게 이해된 것이 없다. 이번 연구에서는 터키 붕소광상 중 Li<sub>2</sub>O 함량이 가장 높은 비가디치 광상에서 채취된 점토광석을 이용하였다. 채취한 점토광석 내에 존재하는 헥토라이트를 Stoke's Law를 이용하여 분리한 후 열 및 산 처리 실험을 실시하여 특성 변화를 검토하였다. 헥토라이트는 84°C 부근에서 흡착수 및 층간수의 탈수에 의한 강한 흡열반응이 일어나며, 600°C 이후 결정수의 탈수에 의한 흡열반응이 일어난다. 저온의 흡열반응은 약 6%의 많은 중량 감소를 동반한다. 762°C 부근에서 헥토라이트가 완화회석, 크리스토팔라이트 및 비정질 산화철 광물로 분해되는 발열반응이 일어난다. 0.1 M 농도의 무기산으로 1시간 헥토라이트를 반응시킨 결과 황산 > 염산 > 질산 순으로 용해 정도가 높았다.

**주요어** : 헥토라이트, 터키 붕소 광상, 리튬, 산 처리, 열처리

**ABSTRACT** : Li-bearing hectorite, one member of trioctahedral smectite, occurred large in quantity and confirmed in Turkey western sedimentary boron deposit. Li-bearing hectorite attracted a particular attention because it is one of potential lithium resources. There have been no consensus for the change of hectorite due to heat and acid treatment although it is very important to use in industrial application. In this study, we examined changes of hectorite after heat and acid treatment as well as acid treatment followed by heating. We used clay ores collected in Bigadic deposit, which contained the highest Li<sub>2</sub>O content in Turkey boron deposits. Hectorite showed a strong endothermic reaction at 84°C due to dehydration of absorbed water and interlayer water and a weak endothermic reaction above 600°C owing to dehydration of crystallization water. The first endothermic reaction

\*Corresponding author: +82-55-772-1474, E-mail: hgcho@gsnu.ac.kr

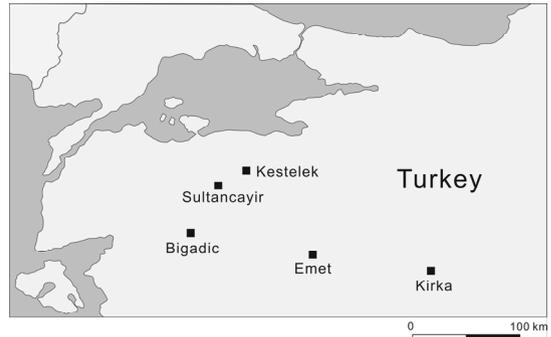
accompanied a large weight loss about 6%. Hectorite decomposed into enstatite, cristobalite and amorphous Fe material at 762°C with exothermic reaction. When hectorite reacted with 3 kinds of 0.1 M acid during 1 hours, it had a good dissolution efficiency with  $H_2SO_4 \geq HCl > HNO_3$  in order.

**Key words** : Hectorite, Turkish Boron deposit, Li, Acid treatment, Heat treatment

## 서 론

가장 가벼운 금속인 리튬은 매장량이 극히 적은 희유금속 중 하나로, 여러 산업, 에너지 및 약품 등 다방면에서 이용되고 있으며, 그 수요가 매년 증가하는 추세이다. 전 세계적으로 리튬 매장량은 1,350만 톤으로 추산되며(USGS, 2015), 리튬 자원은 대부분 염호나 페그마타이트 광석으로부터 회수되고 있다(Kim *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2013). 리튬을 함유하는 광물은 리티아휘석(spodumene), 둔각석(amblygonite), 흥운모(lepidoilite), 엽장석(petalite) 등이 대표적이며, 이 밖에도 유크립타이트(eucryptite), 헥토라이트(hectorite), 제더라이트(jadarite)를 비롯하여 145종 이상이 존재한다(Kim *et al.*, 2010). 스펙타이트 계열의 헥토라이트는 터키 서부 퇴적 기원의 붕소광상에서 다량 존재하는 것이 확인되었으며, 최근 리튬 자원의 개발 가능성 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다(Helvacı, 2004; MTA, 2013). 스펙타이트족은 삼팔면체형의 사포나이트 아족과 이팔면체형의 몬모릴로나이트 아족으로 구분되는데, 헥토라이트는 삼팔면체 스펙타이트 계열인 헥토라이트-사포나이트(saponite) 계열에 속하는 광물로서,  $Li_2O$ 를 1% 이상 함유하고, 구조 내에서 OH기를 치환하는 F가 4% 이상 함유된 마그네슘 규산염 광물이다(Moon, 1996; Kim, 2003).

리튬 함유 점토광물의 산출로 관심의 대상이 되고 있는 터키는 미국과 함께 전 세계 붕소 자원의 90%를 공급하는 세계적인 붕소 생산국으로(Helvacı, 1995, 2004; Koh *et al.*, 2014), 터키에는 비가디치(Bigadic), 에멧(Emet), 케스탈렉(Kestelek), 크르카(Kirka), 술탄차이르(Sultancayir) 등 다섯 개의 대표적인 붕소광상이 있다(Fig. 1). 붕소광상들은 대부분 화산 활동기간 동안 호수 환경에서 형성되었다고 알려져 있으며(Helvacı, 1995, 2004), 터키 붕소광상은 일반적으로 붕소광체를 비롯하여 역암, 사암, 응회암, 점토암, 대리암, 석회암 층으로 구성된다(Inan *et al.*, 1973; Helvacı, 1977, 2004). 터



**Fig. 1.** Location map of major boron deposits in western Turkey.

키 붕소광상에서 산출되는 점토광석의  $Li_2O$  함량은 대부분 0.17-0.58%인데, 비가디치 광상의 헥토라이트가 0.71%로 터키 서부 광상에서 가장 많은 리튬을 포함한다(Helvacı, 2004).

헥토라이트의 열 및 산처리 연구는 산업적인 적용을 위한 특성 평가 또는 삼팔면체 스펙타이트의 물리적 특성을 이해하기 위해 수행되었다(Green *et al.*, 1970; Komadel *et al.*, 1996; Madejova *et al.*, 1998; Rompaey *et al.*, 2002; Chae *et al.*, 2008). 헥토라이트가 열적으로 안정하게 존재할 수 있는 한계 온도는 연구자마다 차이가 있지만(Bradley and Grim, 1951; Green *et al.*, 1970; Earnest, 1983; Chae *et al.*, 2008), 고온에서 분해되면 완화휘석(enstatite)과 크리스토팔라이트(cristobalite)가 형성된다. 그러나 자세한 분해과정과 온도는 층간에 포함된 양이온에 따라 달라질 수 있다(Green *et al.*, 1970). 헥토라이트의 분해 온도와 형성 광물은 층간에 존재하는 양이온에 따라 달라질 수 있는데, Na로 포화된 헥토라이트의 경우 700°C에서 완화휘석, 크리스토팔라이트로 분해되고, Li로 포화된 헥토라이트의 경우 850°C에서 완화휘석과 리튬 규산염광물(lithium silicate)로 분해된다(Green *et al.*, 1970).

스펙타이트족 광물들을 산으로 처리하면 2:1 층을 구성하는 요소 중 팔면체판은 선택적으로 용해되

고, 사면체판은 비정질로 남는다(Fahn and Fenderl, 1983; Yoon and Moon, 1994, Madejova *et al.* 1998). 헥토라이트의 산처리 연구들은 무기산의 종류에 따른 Li, Mg의 용출실험이 주로 이루어졌다(Komadell *et al.*, 1996; Rompaey *et al.*, 2002). 무기산에 따른 용해 정도는 연구자마다 결과가 다른데, Komadell *et al.*은 Li, Mg 모두 염산 > 질산 > 황산으로 일정한 용해능을 보이는 반면, Rompaey *et al.*은 전체적으로 황산 > 질산 > 염산 순의 경향을 보이지만, 각 농도에 따른 일관성이 없다. 이러한 결과의 불일치는 사용된 헥토라이트 시료 또는 분석방법 차이에 따른 결과로 인한 것으로 보여지며 또한, 두 연구 모두 0.25-1 M의 좁은 범위의 농도에서 실험을 진행하여 한계를 가진다. 따라서, 이번 연구에서는  $10^{-5}$  - 1 M의 넓은 범위의 산 농도에서 헥토라이트의 특성 변화를 살펴보고자 하였다.

앞에서 살펴본 바와 같이 헥토라이트의 열적 변화와 산에 대한 특성은 아직도 제대로 이해되지 못하고 있다. 이번 연구에서는 터키 붕소광상 중  $\text{Li}_2\text{O}$  함량이 가장 높은 비가디치 광상에서 채취된 점토광석을 이용하여 헥토라이트의 열 및 산 처리 실험을 실시한 후, 열 및 산 처리에 대한 특성 변화를 검토하였다.

### 연구 재료 및 방법

본 연구에서는 터키 붕소광상 중  $\text{Li}_2\text{O}$  함량이 가장 높은 비가디치 광상에서 채취된 11개의 점토광석을 사용하였다. 비가디치 광상의 점토광석은 회색-백색, 녹색, 갈색 등 다양한 색을 띠며, X선 회절(XRD, X-Ray Diffraction)분석 결과 헥토라이트, 붕소광물(콜레마나이트(colemanite), 울렉사이트(ulexite)) 및 탄산염 광물(방해석, 백운석, 아라고나이트)들로 이루어져 있다. 특히, 본 연구에 이용된 14Bigadic-17은 헥토라이트를 비롯한 백운석, 방해석으로 이루어져 있다(Fig. 2).

채취된 점토광석으로부터 순수한 헥토라이트를 분리하기 위하여 막자사발을 이용하여 파쇄한 후 6% 과산화수소수( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 이용하여 3-5일간 상온에서 유기물을 제거하고, 'Stoke's law'에 따라 2  $\mu\text{m}$  이하 입도를 가지는 부분을 분리하였다. 농집된 점토 부분은 슬라이드 글라스 위에 얇게 입히는 'smear-on glass slide' 방법을 이용하여 정방위시편을 제작하고, X선회절분석을 통해 헥토라이트를 확인하였다.

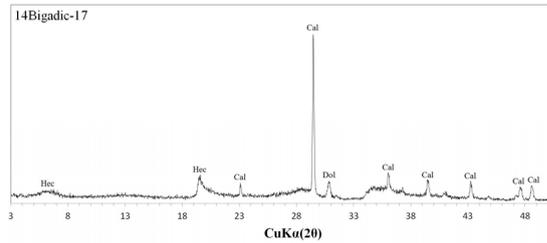


Fig. 2. XRD patterns of 14Bigadic-17 from Bigadic deposit. Hec; hectorite, Cal; calcite, Dol; dolomite.

연구지역에서 산출되는 헥토라이트 내에 존재하는 Li의 함량을 알아보기 위해 XRD 분석결과를 통해 스�멕타이트질 광물의 함량이 높은 4개의 시료를 선정한 후, 헥토라이트를 분리하여 왕수를 이용한 유도결합플라즈마분광분석(ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)을 실시하였다. ICP-OES 분석 결과 Li의 함량은 600-2700 ppm의 넓은 범위로 나타났다. 이 중 Li의 함량이 약 2,700 ppm으로 가장 많은 시료(14Bigadic-17)를 열 및 산 처리 연구에 이용하였다. 선정된 시료 14Bigadic-17은 층간에 존재하는 Li의 함량을 알아보기 위해 양이온 교환을 실시하였으며, 실험 결과 헥토라이트의 층간에 존재하는 Li의 함량은 약 45 ppm으로 대부분의 Li이 삼팔면체 내에 존재하였다.

헥토라이트의 열적 특성 변화를 알아보기 위하여 시차열분석(DTA, Differential Thermal Analysis), 열중량분석(TGA, Thermogravimetric Analysis) 및 시차열중량분석(DTG, Differential Thermogravimetry)을 실시하였다. 열분석은 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 900  $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 증가시켰다. 또한 가열로에서 250, 550, 850  $^{\circ}\text{C}$ 로 5시간 동안 충분히 가열한 후 XRD 분석과 주사전자현미경(FE-SEM, Field-Emission Scanning Electron Microscope) 관찰을 통하여 변화된 상태를 확인하였다.

산 처리에 따른 특성 변화를 알아보기 위하여, 3가지 무기산(염산, 질산, 황산)을 이용하여 농도에 따른 산 처리를 실시하였다. 산 처리는 1,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  M의 무기산과 분리된 헥토라이트를 20 : 1의 비로, 90  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하며 1시간 동안 반응하였으며, 반응이 잘 일어날 수 있도록 가열 중 틈틈이 흔들어주었다. 또한, 열처리가 산 처리에 미치는 영향을 알기위해 250, 850  $^{\circ}\text{C}$  처리된 헥토라이트를 염산과 반응시켰다. 산 처리가 끝난

후 잔류물에 대해 XRD 분석을 실시하였다.

XRD 분석은 경상대학교 지구환경과학과에서 보유하고 있는 고분해능 X-선회절분석기(Siemens D5005 / Bruker)를 이용하였다. ICP-OES 분석, 열분석 및 SEM 분석은 경상대학교 공동실험실습관의 유도결합플라즈마 분광기(OPTIMA 5300DV / Perkin Elmer), 열분석기(Q600 SDT / TA instruments) 및 전계방출형 주사전자현미경(JSM-7610F / JEOL)을 각각 이용하여 이루어졌다.

## 결과 및 토의

### 헥토라이트의 열적 특성

터키 비가디치 봉소 광상의 헥토라이트에 대한 열분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. DTA 곡선에서 두 개의 흡열반응과 하나의 발열반응이 존재함을 알 수 있다. 흡열반응 중 하나는 저온에서 매우 크게 나타나고, 나머지 하나는 600°C 이상에서 작은 크기로 나타난다. TGA 곡선은 온도에 따른 중량변화를 나타낸다. 상온에서 약 100°C까지는 6%의 급격한 중량 감소가 나타나며, 이후 600°C까지 2%의 지속적인 감소를 보인다. 600°C부터는 비교적 급격하게 감소하여 800°C까지 약 4%의 중량감소가 일어난다. 이러한 중량변화는 DTG 곡선을 통해 자세한 온도를 알 수 있다. 상온에서 100°C까지의 큰 중량 감소는 84°C를 중심으로 발생한다. 이후 100°C부터 600°C까지는 거의 변화 없이 일정하게 유지되지만, 600°C에 이르러 변화량이 증가하고, 이후 762°C에서 큰 중량변화가 관찰된다. DTA 곡선에서 나타나는 흡열반응 및 발열반응은 TGA 곡선에서 나타나는 중량 변화와 거의 같은 온도에서 발생한다. 저온의 큰 흡열반응은 84°C를 중심으로 관찰되며, 이와 더불어 많은 중량 감소가 발생하고, 600°C를 시작으로 나타나는 흡열반응은 정확한 온도는 알 수 없지만, 온도가 증가함에 따라 중량 감소량이 커진다. 또한, 762°C에서 일어나는 발열반응 역시 중량 감소를 동반한다.

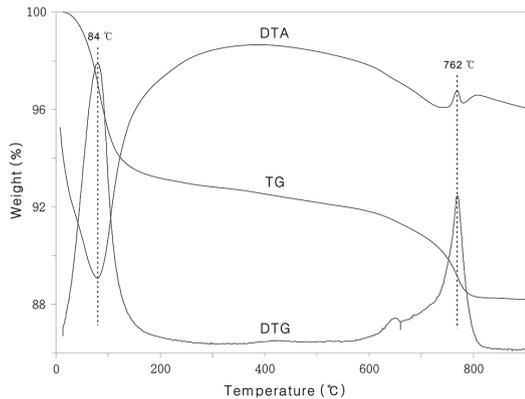
가열에 따른 DTA, TGA 및 DTG 곡선을 종합적으로 검토하면 반응과정에 대한 자세한 정보를 알 수 있다. 일반적으로 점토광물을 가열하면 저온에서는 흡착수 또는 층간 양이온과 결합된 물(층간수)의 탈수작용에 의한 흡열반응이 시작되고, 고온으로 가면서 결정수(OH)의 탈수에 따른 열분해가 일어난다(Moon, 1996).

헥토라이트를 비롯한 스멕타이트족은 포화된 이온에 따라 탈수작용의 온도가 약간의 차이를 보이지만, 대개 100°C 전후에서 흡착수 및 양이온과 결합된 물의 탈수작용이 이루어질 수 있다(Earnest, 1983; Paterson and Swaffield, 1987; Moon, 1996). 터키 비가디치 봉소 광상 헥토라이트의 열분석 결과 84°C 부근에서 중량 감소와 함께 흡열반응이 관찰되는데, 이는 흡착수 및 층간수의 탈수작용에 의한 것으로 보여지며, 일반적인 헥토라이트와 비슷한 양상을 띤다.

사포나이트와 헥토라이트를 포함하는 삼팔면체 스멕타이트는 결정수 탈수에 의한 반응이 이팔면체 스멕타이트에 비해 높은 온도에서 일어난다(Earnest, 1991). 특히, 헥토라이트는 결정수 탈수로 인한 급격한 흡열반응이 700°C 전후에서 시작되며, 930°C 이상이 되어야 종식된다고 알려져 있다(Earnest, 1983; Moon, 1996). 본 실험 결과에서, 600°C 이후에 발생하는 약간의 중량 감소와 흡열반응은 결정수의 탈수에 의한 것으로 보인다. 결정수의 탈수는 600°C를 시작으로 약 800°C에 이르러 종식된다. 이와 같은 결과는 헥토라이트에 대한 기 연구 결과와 비교할 경우 탈수작용의 시작 온도와 종결 온도가 모두 다소 낮게 나타난다. 이러한 차이는 시료량, 승온 온도, 기기 조건 등에 따라 온도 범위가 다르게 나타날 수 있으며, 또한 헥토라이트에 대한 결정화학적 분석이 추가적으로 진행된다면 보다 정확한 판단을 할 수 있을 것으로 사료된다.

4%의 중량 감소를 동반하는 발열반응은 762°C 부근에서 나타나는데, 이 반응은 결정수 탈수와 함께 헥토라이트가 분해되는 것으로 판단되지만, 헥토라이트의 분해온도는 연구자마다 많은 차이가 있기 때문에(Bradley and Grim., 1951; Green *et al.*, 1970; Earnest, 1983) 정확한 해석은 이후에 논의될 XRD, SEM 분석을 통해 확실해질 수 있다.

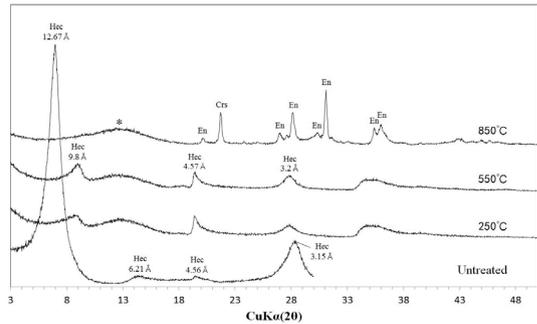
열처리로 인한 특성변화와 762°C 부근에서 나타나는 발열반응의 정확한 해석을 위하여 열처리된 헥토라이트에 대하여 XRD 분석을 실시하였다(Fig. 3). 열처리는 흡착수와 층간수의 탈수작용이 발생할 수 있는 250, 550°C와 헥토라이트의 분해가 발생할 수 있는 850°C에서 수행되었다. 열처리 전 헥토라이트의 층간 저면 간격은 12.67 Å이지만, 250°C로 열처리되면 탈수작용으로 인해 층간 저면간격이 9.8 Å으로 감소하고, 회절강도가 매우 낮아진다. 하지만, 헥토라이트의 특성은 그대로 유



**Fig. 3.** Thermal analysis (DTA, Differential Thermal Analysis; TGA, Thermogravimetric Analysis; DTG, Differential Thermogravimetry) of hectorite until 900 °C.

지하고 있다. 550°C로 열처리되더라도 250°C 처리된 헥토라이트와 동일하게 헥토라이트의 특성은 그대로 유지된다. 그러나 850°C로 열처리되면 헥토라이트의 특성은 완전히 사라지고, 완화휘석과 크리스토팔라이트 그리고 비정질 물질로 분해된다. 따라서 DTA 곡선의 762°C 부근에서 나타나는 발열반응은 헥토라이트가 분해되는 온도임을 확인할 수 있으며, 기 연구 결과들과 동일하게 완화휘석 및 크리스토팔라이트로 분해되는 것을 확인하였다. 하지만, 합성 헥토라이트에 대한 열처리 연구에 따르면 헥토라이트의 분해 온도와 형성 광물은 층간에 존재하는 양이온에 따라 달라질 수 있는데(Green *et al.*, 1970), Na로 포화된 헥토라이트의 경우 700°C에서 완화휘석, 크리스토팔라이트로 분해되고, Li로 포화된 헥토라이트의 경우 850°C에서 완화휘석과 리튬 규산염광물(lithium silicate)로 분해된다(Green *et al.*, 1970). 터키 비가디치 붕소 광상에서 산출되는 헥토라이트의 분해 온도는 대략 760°C로 층간에 존재하는 양이온은 Na가 우세할 것으로 예측할 수 있다.

열처리된 헥토라이트에 대한 SEM 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 250°C로 열처리된 헥토라이트는 처리 전과 비교하여 입자 크기가 작아지고, 외곽이 둥글게 말려진다(Fig. 4A, B). 850°C로 열처리되면 처리 전의 헥토라이트와는 전혀 다르게 대부분의 입자가 침상의 형태로 바뀌며, 구형의 입자도 함께 관찰된다(Fig. 4C, D). 침상 입자의 길이는 대부분 1 μm 이하, 폭은 100 nm 이하이며,



**Fig. 4.** XRD patterns of hectorite after heat treatment. En; enstatite, Crs; Cristobalite, \* amorphous material.

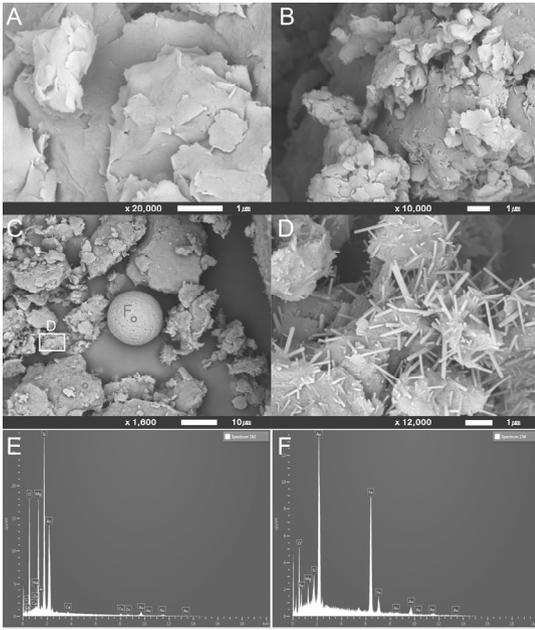
이들은 뭉쳐서 큰 덩어리를 이루고 있다. 침상 입자에 대한 EDS 분석 결과 이들은 대부분 Si와 Mg으로 구성되어 있으며 함께 검출된 Au peak는 EDS 분석을 위한 gold coating에 의한 peak이다(Fig. 4E). EDS 결과를 XRD 분석 결과와 함께 종합해보면, 침상의 입자들은 완화휘석인 것으로 판단된다.

구형의 입자들은 표면이 갈라진 모습이며, 구의 지름은 10-20 μm이다. EDS 분석 결과 주로 Fe로 구성된다(Fig. 4F). 이 광물은 입자 형태와 EDS 분석 결과를 통하여 비정질 산화철 광물로 여겨지는데, 이 산화철 광물은 헥토라이트 팔면체 내부에 존재하는 소량의 Fe에 의해서 형성되었을 것으로 생각된다.

결론적으로 헥토라이트는 약 84°C에서 흡착수 및 층간수의 탈수작용에 의한 중량 감소와 흡열반응이 발생하며, 그 이후로 결정수의 탈수로 인한 중량 감소가 발생한다. 결정수의 탈수는 600°C까지 약 2%의 중량 감소로 느리게 진행되지만, 600°C 이후 급격히 진행되어 약 762°C에서 헥토라이트의 분해가 이루어진다. 헥토라이트의 분해는 XRD, SEM 분석을 통하여 완화휘석, 크리스토팔라이트 및 비정질 산화철 광물로 분해되는 것이 확인된다.

#### 헥토라이트의 산 처리

헥토라이트의 용해는 반응 시간과 반응시킨 산의 농도에 따라 증가하며, 0.25 M의 산으로 처리할 경우 8시간 이상 처리하면 대부분 용해되는 것으로 알려져 있다(Rompaey *et al.*, 2002). 본 연구에서는 동일한 시간 조건(1 h)에서 산의 농도만  $10^{-5}$  - 1 M의 넓은 범위로 조절하여 농도에 따른



**Fig. 5.** SEM photographs and EDS patterns of hectorite. (A) untreated, (B) 250 °C, (C) 850 °C heated, (D) enlarge of C, (E, F) EDS pattern of mineral E and F in C.

용해능 차이를 알고자 하였다. 헥토라이트 저면 간격은 산 처리 후 모든 농도에서 14-15 Å로 증가한다(Fig. 5). 농도별로 자세히 살펴보면,  $10^{-2}$  -  $10^{-5}$  M의 낮은 농도에서는 모든 산에서 동일한 결과를 보이며, 산의 종류에 따른 차이는 거의 없다.  $10^{-1}$  M에서는 무기산의 종류에 따라 회절선 피크의 강도 차이가 나타난다. 질산으로 처리하면 낮은 농도로 처리된 헥토라이트와 거의 동일하지만, 황산과 염산으로 처리하면 회절강도가 매우 낮아진다. 1 M에서는 세 가지 무기산에서 모두 헥토라이트 피크가 완전히 제거되고 비정질 피크만 나타난다.

XRD 분석만으로 용해능을 분명하게 구분할 수는 없지만, 회절선 피크의 강도를 통해 대략적인 차이를 알 수 있다(Rompaey *et al.*, 2002). 실험 결과에서 1 M의 무기산에서는 헥토라이트의 특성이 완전히 사라지고 비정질 물질만 남는다(Fig. 6). 일반적으로 스�멕타이트족 광물들은 산 처리 시 팔면체판의 선택적 용해로 비정질의 사면체를 남긴다(Fahn and Fenderl, 1983; Yoon and Moon, 1994; Madejova *et al.* 1998). 1 M에서의 잔류물들은 스�멕타이트족의 산 처리 결과에서 나타나는

비정질 사면체로 판단되며, 모든 무기산에서 동일하게 완전한 구조 파괴가 일어난 것으로 보인다.

$10^{-1}$  M의 경우 무기산의 종류에 따른 헥토라이트 피크의 강도가 뚜렷하게 구분되어, 황산  $\geq$  염산  $>$  질산 순으로 용해능이 좋다고 볼 수 있다. 하지만,  $10^{-2}$  M 이하의 농도에서는 무기산의 종류에 따른 회절강도의 차이는 거의 나타나지 않는다. 산 처리로 인한 구조의 파괴가 거의 일어나지 않았으며, 무기산의 종류에 따른 차이도 구별하기 힘들다. 낮은 농도의 산이 헥토라이트의 구조에 미치는 영향을 알기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

무기산(염산, 질산, 황산)을 이용한 헥토라이트의 용해는 일부 연구자들에 의해 연구되었는데, 연구자에 따라 다른 차이를 보여준다(Komadell *et al.*, 1996; Rompaey *et al.*, 2002). 동일한 농도일 경우 염산  $\geq$  질산  $>$  황산의 순인 경우도(Komadell *et al.*, 1996) 있지만, 황산  $>$  질산  $\geq$  염산의 순으로 용해능이 좋은 경우도 있다(Rompaey *et al.*, 2002). 본 실험 결과에서는 비록  $10^{-1}$  M의 농도에서만 구분이 가능하지만, 용해능은 황산  $\geq$  염산  $>$  질산 순으로 두 연구자의 결과와 조금의 차이가 있다. 이러한 차이는 실험에 이용된 헥토라이트의 특성이 다르고 시료와 산의 비, 분석방법의 차이에서 발생하는 것으로 간주된다.

그렇지만,  $10^{-1}$  M의 결과를 통하여 1시간 동안의 반응에서는 세 가지 무기산 중 황산이 가장 좋은 효율을 가짐을 알 수 있다. 또한, 1 M 이상의 농도에서는 헥토라이트의 특성을 잃을 정도의 용해가 일어날 수 있으며,  $10^{-2}$  M 이하의 농도는 회절 강도에 영향을 미치지 힘들 정도로 영향이 적음을 알 수 있다.

헥토라이트에 대한 열처리가 산과의 반응에 어떠한 영향을 미칠 수 있는지를 알아보기 위하여, 열처리 된 헥토라이트를 염산을 이용해 다시 산 처리하였다(Fig. 7). 열처리는 각각 250, 850 °C로 이루어졌다. 250 °C는 흡착수 및 층간수의 탈수작용만 일어나는 온도이며, 850 °C는 헥토라이트의 분해가 이루어지는 온도로 각각의 변화가 산과의 반응에서 어떠한 영향을 미치는지를 XRD 분석을 통해 알아보았다.

250 °C 처리한 헥토라이트의 산 처리 결과 열처리로 인해 9.8 Å으로 감소되었던 층간 거면간격이 13-15 Å으로 증가한다. 이는 농도에 따라 조금의 차이는 있지만 열처리 전 헥토라이트의 산 처리 결

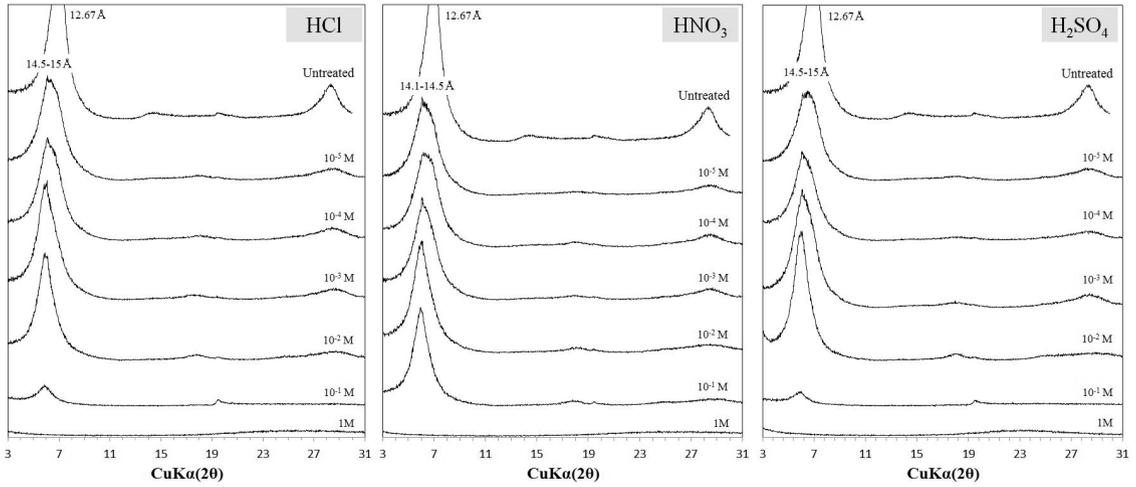


Fig. 6. XRD patterns on residue of hectorite after acid treatment.

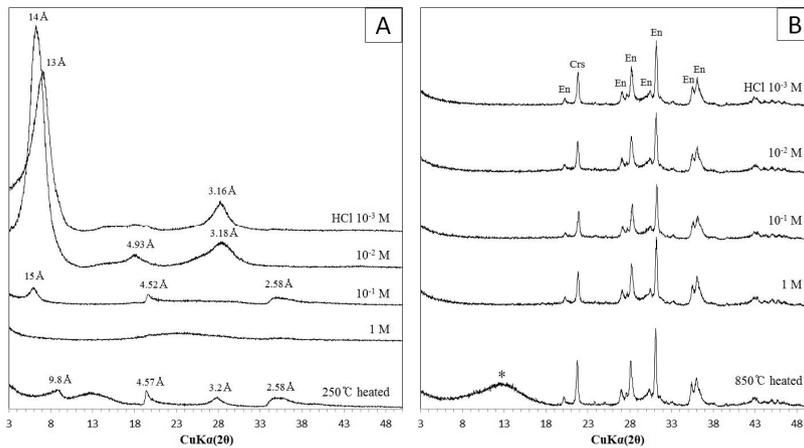


Fig. 7. XRD patterns on residue of hectorite after acid treatment followed by calcination. (A) 250 °C, (B) 850 °C heated. En; enstatite, Crs; Cristobalite, \* amorphous material.

과와 비슷한 결과이며, 열처리로 인해 감소된 저면 간격이 산 처리를 통해 다시 쉽게 팽창하는 것을 알 수 있다. 또한, 각 농도별로 살펴보다라도 열처리 전의 헥토라이트의 산 처리 결과와 거의 동일하여 뚜렷한 차이는 나타나지 않는다. 산처리 시 발생하는 층간 팽창은 산처리 과정 중 물이 층간 내로 들어갔거나, 산처리 반응에 의한 것으로 여겨질 수 있는데, 처리 전 헥토라이트와 비슷한 결과를 나타내는 것으로 보아 아마도 층간 내로 들어간 물에 의한 것으로 보여진다. 하지만, 농도에 따라 조금의 차이를 가지는 것을 통하여 산처리의 영향이 조금은 있었을 것으로 판단된다.

850 °C로 처리한 헥토라이트는 완화회석, 크리스토팔라이트, 비정질 물질로 분해되는데, 산 처리 시 비정질 물질만 용해될 뿐 완화회석이나 크리스토팔라이트는 용해되지 않는다. 가장 높은 농도인 1 M에서도 완화회석과 크리스토팔라이트는 어떠한 영향도 받지 않는다. 하지만, 비정질 물질은  $10^{-4}$  M의 낮은 농도에서도 완전히 용해된다.

따라서, 헥토라이트에 대한 열처리는 온도에 따라 산과의 반응이 다르다. 헥토라이트의 분해 온도 이전에서는 산에 대해 민감하게 반응하여 열처리 전의 헥토라이트와 거의 동일한 그래프를 보이지만, 760 °C 이상으로 열처리하여 완화회석, 크리스

토발라이트 및 비정질물질로 분해되면 새로이 형성된 광물들은 산에 대한 저항력이 강하지만, 비정질 물질은  $10^{-4}$  M의 낮은 농도에서도 쉽게 용해된다.

## 결 론

(1) 터키 봉소광상에서 산출되는 헥토라이트는  $84^{\circ}\text{C}$  부근에서 흡착수 및 층간수의 탈수에 의한 흡열반응이 일어나며,  $600^{\circ}\text{C}$  이후 결정수의 탈수에 의한 흡열반응이 일어난다. 저온의 흡열반응은 약 6%의 많은 중량 감소를 동반한다.  $762^{\circ}\text{C}$  부근에서 헥토라이트가 완화회석, 크리스토파라이트 및 비정질 산화철 광물로 분해되는 발열반응이 일어난다. 완화회석은 길이 대부분  $1\ \mu\text{m}$  이하, 폭  $100\ \text{nm}$  이하의 침상 형태를 보이며, 산화철 광물은 표면이 갈라진 구 형태를 가지며, 구의 지름은  $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ 이다.

(2) 헥토라이트의 무기산을 이용한 산 처리 결과,  $1\ \text{M}$  이상의 농도에서는 헥토라이트의 특성을 잃을 정도의 용해가 일어날 수 있으며,  $10^{-2}\ \text{M}$  이하의 농도는 회절 강도에 영향을 미치지 않을 정도로 영향이 적다.  $10^{-1}\ \text{M}$  농도에서 1시간 동안의 반응에서 용해능은 황산  $\geq$  염산  $>$  질산 순이다.

(3) 헥토라이트에 대한 열처리는 열처리 온도에 따라 산과의 반응이 다르다. 헥토라이트의 분해 온도 이전에서는 산에 대해 민감하지만,  $760^{\circ}\text{C}$  이상으로 열처리되어 새로운 광물로 분해될 경우 형성된 완화회석과 크리스토파라이트는 산에 대한 저항력이 강하지만, 비정질 물질은  $10^{-4}\ \text{M}$ 의 낮은 농도에서도 쉽게 용해된다.

## 사 사

이 연구는 2016년 경상대학교 연구년제연구교수 연구지원비(과제명 : 광물자원의 활용에 관한 연구)에 의하여 수행되었다. 부족한 원고를 읽고 세심하게 지적하여 주신 익명의 심사위원들에게도 감사사를 드립니다.

## REFERENCES

- Bradley, W.F. and Grim, R.E. (1951) High temperature thermal effects of clay and related minerals. *American Mineralogist*, 36, 182-201.
- Chae, S.-C., Jang, Y.-N., Bae, I.-K., Jang, H.-D., Ryou, K.-W., and Chae, Y.-B. (2008) Physicochemical properties of the synthetic hectorite. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 21, 313-320 (in Korean with English abstract).
- Earnest, C.M. (1983) Thermal analysis of hectorite. Part 1. Thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 63, 277-289.
- Earnest, C.M. (1991) Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part II. smectite clay minerals. In: Smykatz-Kloss, W. and Warne, S.St.J. (Eds.) *Thermal Analysis in the Geosciences, Lecture Notes in Earth Sciences* 38, Springer Verlag, Heidelberg, 288-313.
- Fahn, R. and Fenderl, K. (1983) Reaction products of organic dye molecules with acid-treated montmorillonite. *Clay Minerals*, 18, 447-458.
- Green, J.M., Mackenzie, K.J.D., and Sharp, J.H. (1970) Thermal reactions of synthetic hectorite. *Clays and Clay Minerals*, 18, 339-346.
- Helvacı, C. (1995) Stratigraphy, mineralogy and genesis of the Bigadic borate deposits, Western Turkey. *Economic Geology*, 90, 1237-1260.
- Helvacı, C. (1977) Geology, mineralogy, and geochemistry of the borate deposits and associated rocks at the Emet valley, Turkey. Ph.D. Thesis, University of Nottingham, 338p.
- Helvacı, C. (2004) Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of West-Central Turkey. *International Geology Review*, 46, 177-190.
- Inan, K., Dunham, A.C., and Esson, J. (1973) Mineralogy, chemistry, and origin of Kirka borate deposit, Eskisehir province, Turkey. *Transactions, Institution of Mining and Metallurgy, Section B*, 82, 114-123.
- Kim, G.Y. (2003) Hectorite. *Journal of Mineral Society of Korea: Minerals and Industry*, 16, 67-69 (in Korean).
- Kim, Y.-D., Ko, C.-S., Heo, C.-H., and Kim, S.-Y. (2010) Demand-supply and production of world lithium resources. *Economic and Environmental Geology*, 43, 283-289 (in Korean).
- Koh, S.-M., Lee, B.H., Lee, G., and Cicek, M. (2014) Occurrence and formation environment of boron deposits in Turkey. *Economic and Environmental Geology*, 47, 541-549 (in Korean with English abstract).
- Komadel, P., Madejova, J., Janek, M., Gates, W.P., Kirkpatrick, R.J., and Stucki, J.W. (1996) Dissolution of hectorite in inorganic acids. *Clays and Clay Minerals*, 44, 238-236.
- Lee, G.J., Kim S.-Y., and Koh, S.-M. (2013) Potential

- evaluation of the Uljin lithium deposit. Journal of Mineral Society of Korea: Minerals and Industry, 26, 32-36 (in Korean).
- Madejova, J., Bujdak, J., Janek, M., and Komadel, P. (1998) Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. Spectrochimica Acta, Part A 54, 1397-1406.
- Moon, H.S. (1996) Clay Mineralogy. Minumsa. 650p (in Korean).
- MTA (Maden Tetkik ve Arama) (2013) Li investigation of boron deposits in Turkey. unpublished.
- Paterson, E. and Swaffield, R. (1987) Thermal stability of acid extracted montmorillonites. Proceeding of International Clay Conference, Stockholm 1963, 85-96.
- Rompaey, K.V., Ranst, E.V., Coninck, F.D., and Vindevogel, N. (2002) Dissolution characteristics of hectorite in inorganic acids. Applied Clay Science, 21, 241-256.
- USGS. (2015) Mineral Commodity Summaries 2015, 199p.
- Yoon, S.-J. and Moon, H.-S. (1994) The effect of acid treatment of bentonite on its crystal structure. Economic and Environmental Geology, 27, 507-521 (in Korean with English abstract).
- 
- Received August 4, 2016, Revised September 2, 2016, Accepted September 8, 2016, Associate Editor: Jinwook Kim